

003959618

WPI Acc No: 1984-105162/ 198417

Antistatic treatment for thermoplastic polymers - involves using fluorine-contg. piperidinium salt to improve properties in low humidity air

Patent Assignee: VASILENOK YU I (VASI-I)

Inventor: LAGUNOVA V N; POZHARSKII A F; VASILENOK Y U I

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat. No	Kind	Date	Week
SU 749081	A	19831215	SU 2710690	A	19790109	198417 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2710690 A 19790109

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 749081	A		5		

Abstract (Basic): SU 749081 A

The piperidinium salt has general formula (I) (where R1 is H or 1-4C alkyl; R2 is CH2CH2OH (only for F-contg. anion), F-contg. gp. of formula CH2CH2.O.CO.(CF2)n.Cf3 (where n= 0-11), (II), (III) or (IV). A- is Cl-, Br-, NO3-, ClO4-, CH3SO4-, (CH3)2PO4-, CH3COO-, C6H5SO3-, CH3C6H4SO3- (only for F-contg. gp. in the cation), (V) or -OCO(CF2)m.CF3 (where m= 0-11)).

As previously, the method involves applying a piperidinium salt to the surface or into the bulk of the thermoplastic polymer. The proposed method is esp. suitable for equipment in low relative humidity (20-40%).

In an example, low density polyethylene discs (of dia. 50mm and thickness 1mm) were immersed for 20 secs. in 0.2% ethanoic 1-beta-oxyethyl piperidinium perfluoro tetrahydro-furyl -alpha-difluoro acetate soln. before air-drying. The surface resistivity (in giga ohm) of the polymer at 17-23 deg. C was 380 at 15-25% rel. hu,. and 130 at 35-45% rel. hum. Bul.46/15.12.83.



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **749081** **A**

3(5D) С 09 К 3/16; С 08 К 5/34

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

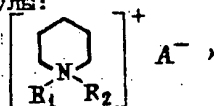
# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

THE BRITISH LIBRARY

23 MAR 1984

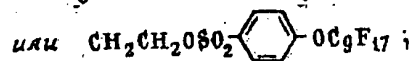
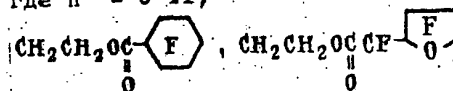
REFERENCE LIBRARY

- (21) 2710690/23-05  
(22) 09.01.79  
(46) 15.12.83. Бюл. № 46  
(72) Ю.И.Василенок, В.Н.Лагунова,  
А.Ф.Пожарский, О.М.Багрова  
и Г.Г.Юрчук  
(53) 678.073.04(088.8)  
(56) 1. Авторское свидетельство СССР  
№ 432164, кл. С 09 К 3/16, 09.06.72.  
2. Авторское свидетельство СССР  
№ 427961, кл. С 09 К 3/16, 09.06.72.  
(прототип).  
(54)(57) СПОСОБ АНТИСТАТИЧЕСКОЙ ОБ-  
РАБОТКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ  
путем нанесения на поверхность или  
введения в массу солей пиперидиния,  
отличающихся тем, что,  
с целью улучшения антистатических  
свойств при низкой относительной  
влажности воздуха (20-40%), в ка-  
честве солей пиперидиния применяют  
фторсодержащие соли пиперидиния об-  
щей формулы:



где R<sub>1</sub> - водород, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил,  
R<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (только в случае  
фторсодержащего аниона),  
фторсодержащие группы фор-  
мул CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(=O)(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub>,

где n = 0-11,

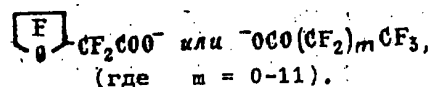


A<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>,

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

(только в случае фторсодер-  
жащих групп в катионе),



09 **SU** (11) **749081** **A**

Изобретение относится к способу антистатической обработки термопластичных полимеров путем нанесения на них или введения в массу производных пиридина.

Известен [1] способ антистатической обработки полимеров путем нанесения на них или введения в их массу солей азотсодержащих гетероциклов - соли морфолина, не содержащих фтора, например, нафенилэтилморфолинийацетат.

Согласно этому способу [1] удельное поверхностное электрическое сопротивление ( $\rho_s$ ) при относительной влажности  $65 \pm 5\%$  и температуре  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  составляет  $5,7 \cdot 10^7 - 3,6 \cdot 10^8 \text{ Ом}$  (при поверхностном нанесении и  $1,1 \cdot 10^8 - 1,9 \cdot 10^{10} \text{ Ом}$  (при введении в массу)).

Однако при низкой (20-40%) относительной влажности воздуха, которая характерна для закрытых помещений в отапливаемый период, антистатические свойства ухудшаются.

Ближайшим по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому изобретению является способ, описанный в источнике [2].

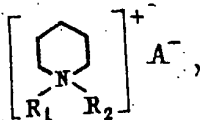
Согласно ему понижение электризуемости полимеров осуществляют путем нанесения на них или введения в массу солей азотсодержащих гетероциклов - бис-солей пиперидиния, не содержащих фтора (например, диоктилхлорид-1,4-ди-N-пиперидилбутан и др.).

$\rho_s$  полимеров при относительной влажности  $65 \pm 5\%$  и температуре  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  составляет  $6,0 \cdot 10^7 - 2,5 \cdot 10^8 \text{ Ом}$  (при поверхностном нанесении) и  $4,1 \cdot 10^8 - 1,2 \cdot 10^{10} \text{ Ом}$  (при внутреннем введении).

Однако антистатические свойства полимеров при относительной влажности 20-40% ухудшаются до  $7,0 \cdot 10^{11} - 8,3 \cdot 10^{14}$ .

Целью изобретения является улучшение антистатических свойств - уменьшение электризуемости полимеров при относительной влажности воздуха 20-40%.

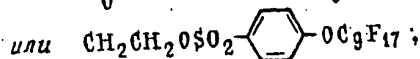
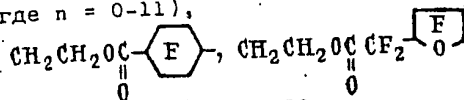
Это достигается тем, что в способе уменьшения электризуемости термопластичных полимеров в качестве солей пиперидиния применяют фторсодержащие соли пиперидиния общей формулы



где  $\text{R}_1$  - водород или  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -алкил,  
 $\text{R}_2$  -  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (только в случае фторсодержащего аниона),

фторсодержащие группы  
формул  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ ,  
0

(где  $n = 0-11$ ),

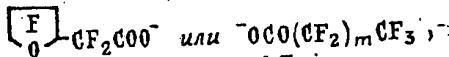


$\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ ,

$\text{ClO}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_4^-, (\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$ ,

$\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-, \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$

(только в случае фторсодержащих групп в катионе),



(где  $m = 0-11$ ).

При поверхностном нанесении 0,2-4,0%-ных растворов фторсодержащих солей пиперидиния на полимеры удельное поверхностное электрическое сопротивление ( $\rho_s$ ) образцов составляет  $3,7 \cdot 10^9 - 3,8 \cdot 10^{11} \text{ Ом}$  и  $7,0 \cdot 10^8 - 1,0 \cdot 10^{11} \text{ Ом}$  при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и соответственно при относительной влажности воздуха 20 и 40%.

Образцы полиэтилена при внутреннем введении 0,5-4,0 мас.% фторсодержащих солей пиперидиния по предлагаемому способу имеют  $\rho_s$   $4,3 \cdot 10^{10}$   $1,2 \cdot 10^{11} \text{ Ом}$  и  $1,6 \cdot 10^{10} - 7,0 \cdot 10^{10} \text{ Ом}$  при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и соответственно при относительной влажности воздуха 20 и 40%, предел текучести при растяжении ( $G_T$ )  $187-220 \text{ кгс/см}^2$ , разрушающее напряжение при растяжении ( $G_R$ )  $105-130 \text{ кгс/см}^2$  и относительное удлинение при разрыве ( $E$ )  $266-600\%$ .

Полимерные образцы, получаемые по предлагаемому способу, обладают повышенной водостойкостью антистатического покрытия и улучшими антистатическими свойствами по сравнению с прототипом (контрольные примеры 22-2 и 34-36) и с образцами полимеров, обработанных широко используемыми промышленными антистатиками типа алкамонов ( $\rho_s \geq 3,3 \cdot 10^{12} \text{ Ом}$  при внутреннем введении).

Антистатики согласно изобретению наносят на поверхность полимеров из растворов концентрации 0,4-0 мас.% или вводят в массу полимеров в количестве 0,5-4,0 мас.%. Одновременно могут применяться целевые добавки - красители, стабилизаторы, пластификаторы и др.

Антистатики можно вводить в расплав полимеров обычными способами на вальцах, в пластосмесителе тяжелого типа или в экструдере.

Пример 1. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) погружают на 20 с в 0,2%-ный раствор перфтортетрагидрофурил- $\alpha$ -дифторацетат 1- $\beta$ -оксиэтилпиперидиния в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 2 ч.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов составляет  $3,8 \cdot 10^{14}$  Ом и  $1,3 \cdot 10^{14}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и соответственно относительной влажности  $20 \pm 5$  и  $40 \pm 5\%$ .

Пример 2. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полипропилена (ПП) погружают на 20 с в 0,2%-ный раствор перфтортетрагидрофурил- $\alpha$ -дифторацетат 1- $\beta$ -оксиэтилпиперидиния в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 2 ч.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов составляет  $2,9 \cdot 10^{14}$  Ом и  $1,0 \cdot 10^{14}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и соответственно относительной влажности  $20 \pm 5$  и  $40 \pm 5\%$ .

Пример 3. Диски диаметром 50 мм из блочного полистирола (ПСБ) погружают на 20 с в 0,2%-ный раствор перфтортетрагидрофурил- $\alpha$ -дифторацетат 1- $\beta$ -оксиэтилпиперидиния в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 2 ч.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов составляет  $3,8 \cdot 10^{10}$  Ом и  $1,2 \cdot 10^{10}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и соответственно относительной влажности  $20 \pm 5\%$  и  $40 \pm 5\%$ .

Пример 4. Диски диаметром 50 мм из полиметилметакрилата (ПММА) погружают на 20 с в 0,2%-ный раствор перфтортетрагидрофурил- $\alpha$ -дифторацетат 1- $\beta$ -оксиэтилпиперидиния в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 2 ч.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов составляет  $1,0 \cdot 10^{14}$  Ом и  $6,3 \cdot 10^{10}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и соответственно относительной влажности  $20 \pm 5\%$  и  $40 \pm 5\%$ .

Примеры 5-21. Опыт проводят в условиях примера 1, но используют различные полимеры, фторсодержащие антистатик и варьируют их количества. Данные приведены в таблице.

Примеры 22-29 (контрольные). Опыт проводят в условиях примера 1, но используют различные полимеры и другие антистатик и варьируют их количества.

Полученные данные приведены в таблице.

Пример 30. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 1 мас.%

перфтортетрагидрофурил- $\alpha$ -дифторацетат-1- $\beta$ -оксиэтилпиперидиния на вальцах при температуре  $135 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 7 мин. Полученные образцы обладают  $\rho_s$   $1,2 \cdot 10^{14}$  Ом и  $6,0 \cdot 10^{10}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и соответственно относительной влажности  $20 \pm 5\%$  и  $40 \pm 5\%$  и имеют  $G_T$  101 кгс/см<sup>2</sup>,  $G_P$  155 кгс/см<sup>2</sup> и  $E$  590%.

Пример 31. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 4 мас.% перфторвалерата 1- $\beta$ -оксиэтилпиперидиния на вальцах при температуре  $135 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 7 мин. Полученные образцы обладают  $\rho_s$   $6,0 \cdot 10^{10}$  Ом и  $2,0 \cdot 10^{10}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и соответственно относительной влажности  $20 \pm 5\%$  и  $40 \pm 5\%$  и имеют  $G_T$  94 кгс/см<sup>2</sup>,  $G_P$  105 кгс/см<sup>2</sup> и  $E$  500%.

Пример 32. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 0,6 мас.% нитрата N-бутил-N-[ $\beta$ -(перфторлаурил-оксиэтил)пиперидиния на вальцах при температуре  $135 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 7 мин. Полученные образцы обладают  $\rho_s$   $1,1 \cdot 10^{14}$  Ом и  $7,0 \cdot 10^{10}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и соответственно относительной влажности  $20 \pm 5\%$  и  $40 \pm 5\%$  и имеют  $G_T$  87 кгс/см<sup>2</sup>,  $G_P$  111 кгс/см<sup>2</sup> и  $E$  600%.

Пример 33. Полиэтилен высокой плотности смешивают с 4,0 мас.% диметафосфата N-этил-N-[ $\beta$ -(перфторвалерил-оксиэтил)пиперидиния на вальцах при температуре  $155 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 7 мин. Полученные образцы обладают  $\rho_s$   $4,3 \cdot 10^{10}$  Ом и  $1,6 \cdot 10^{10}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и соответственно относительной влажности  $20 \pm 5\%$  и  $40 \pm 5\%$  и имеют  $G_T$  220 кгс/см<sup>2</sup>,  $G_P$  130 кгс/см<sup>2</sup> и  $E$  266%.

Пример 34 (контрольный). Полиэтилен низкой плотности смешивают с 0,5 мас.% диоктадецилбромид-1,4-ди-N-пиперидилдиэтилимину на вальцах при температуре  $135 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 7 мин. Полученные образцы обладают  $\rho_s$   $6,1 \cdot 10^{14}$  Ом и  $9,0 \cdot 10^{13}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и соответственно относительной влажности  $20 \pm 5\%$  и  $40 \pm 5\%$  и имеют  $G_T$  97 кгс/см<sup>2</sup>,  $G_P$  135 кгс/см<sup>2</sup> и  $E$  600%.

Пример 35 (контрольный). Полиэтилен низкой плотности смешивают с 4,0 мас.% диоктадецилбромид-1,4-ди-N-пиперидилдиэтилимину на вальцах при температуре  $135 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 7 мин. Полученные образцы обладают  $\rho_s$   $1,0 \cdot 10^{13}$  Ом и  $9,1 \cdot 10^{11}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  и соответственно относительной влажности  $20 \pm 5\%$  и  $40 \pm 5\%$  и имеют  $G_T$  85 кгс/см<sup>2</sup>,  $G_P$  124 кгс/см<sup>2</sup> и  $E$  540%.

Пример 36 (контрольный). Полиэтилен высокой плотности смешивают с 4,0 мас.% диоктадецилперхлорат-1,4-ди-N-пиперидилбутана на вальцах при температуре  $155 \pm 5^\circ\text{C}$ .

в течение 7 мин. Полученные образцы обладают  $\rho_s$   $9,0 \cdot 10^{12}$  Ом и  $1,0 \cdot 10^{12}$  Ом при  $20 \pm 3^\circ \text{C}$ , и соответственно относительной влажности  $20 \pm 5$  и  $40 \pm 5\%$  и имеют  $G_T$   $240 \text{ кгс/см}^2$ ,  $G_P$   $136 \text{ кгс/см}^2$  и  $E$   $325\%$ .

Предлагаемое изобретение улучшает антистатические свойства термопластичных полимеров при низкой относительной влажности воздуха. Предлагаемый способ может найти при-

менение для уменьшения электризуемости пластмассовых деталей измерительных приборов, радиотехнической аппаратуры, оптических деталей и др., эксплуатируемых в закрытых помещениях в условиях пониженной относительной влажности воздуха. Это повысит точность измерений и надежность приборов в результате исключения влияния зарядов статического электричества.

№ примеров	Полимер	Антистатики	Концентрация раствора соли, мас. %	$\rho_s$ , Ом, при относительной влажности	
				20±5%	40±5%
5	ПММА	Перфтортетрагидрофурил- $\alpha$ -дифторацетат 1- $\beta$ -оксиэтилпиперидиния	4,0	$6,0 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^9$
6	ПЭНП	Перфторвалерат 1- $\beta$ -оксиэтилпиперидиния	1,0	$6,3 \cdot 10^{10}$	$1,9 \cdot 10^{10}$
7	ПММА	Бромид N-этил-N-1 $\beta$ - (перфторвалерилокси) этил/пиперидиния	2,0	$8,4 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^9$
8	ПСВ	Бромид N-этил-N- $\beta$ -перфтортетрагидрофурил- $\alpha$ -дифторацетоксиэтил) пиперидиния	3,0	$7,1 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{10}$
9	ПЭНП	Бромид N-этил-N- $\beta$ -перфторгексагидробензоилэтил) пиперидиния	2,0	$1,4 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^9$
10	ПП	То же	2,0	$2,5 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^9$
11	ПММА	" "	0,5	$1,0 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{10}$
12	ПЭНП	Гидрохлорид N- $\beta$ -(n-перфторноненил-оксиферилсульфонил)оксиэтилпиперидиния	2,0	$1,3 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{10}$
13	ПММА	Нитрат N-бутил-N-[ $\beta$ -(перфторлаурил-окси) этил] пиперидиния	1,0	$7,0 \cdot 10^9$	$2,4 \cdot 10^9$
14	ПЭНП	Перхлорат N-этил-N-[ $\beta$ -(перфторацетил-окси) этил] пиперидиния	3,0	$5,0 \cdot 10^9$	$8,7 \cdot 10^8$
15	ПСВ	Метасульфат N-этил-N-[ $\beta$ -(перфторвалерилокси) этил] пиперидиния	2,0	$9,0 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^9$

Продолжение таблицы

Номер приме- ра	Полимер	Антистатик	Концентрация раствора, ан- тистатика, %	$\rho_s$ Ом, при относитель- ной влажности, %	
				20±5	40±5
24	ПЭНП	"-	2,0	$3,5 \cdot 10^{13}$	$4,0 \cdot 10^{12}$
25	ПЭНП	"-	4,0	$1,0 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
26	ПММА	Бромид 1-β-окси- этил-2-нонил-3- -карбометоксими- тилбензимидазолия	2,0	$5,0 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{12}$
27	ПСБ	Бромид 1-этил-2- -амино-3-нонилбен- зимидазолия	3,0	$2,0 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{12}$
28	ПСБ	Адипат 2-имино-1- -нонил-3-β-окси- этилбензимидазо- лия	2,0	$6,0 \cdot 10^{13}$	$5,0 \cdot 10^{12}$
29	ПСБ	Бромид 1-нонил-2- -бензилимин-3-н- -бутилбензимидазо- лия	2,0	$8,0 \cdot 10^{13}$	$7,0 \cdot 10^{12}$
30	ПЭНП	Алкамон ОС-2 (смесь бензолсульфонатов метилдиэтиламино- метильных производ- ных диэтиленгликоле- вых эфиров высших жирных спиртов)	2,0	$6,0 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{12}$
31	ПММА	Алкамон Н (четвер- тичная аммониевая соль диэтиламино- метильных производ- ных диэтиленглико- левых эфиров насы- щенных и ненасыщен- ных высших жирных спиртов с метилбен- зосульфатом	2,0	$8,0 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{12}$

Примеры 22-31 (контроль-  
ные).

Опыты проводят в условиях приме-  
ра 1, но используют различные поли-  
меры, антистатика и варьируют их  
содержание.

Пример 32. Полиэтилен низ-  
кой плотности смешивают с 4,0 мас.%  
гидрохлорида N-β-(л-перфторноненил-  
оксифенилсульфонил)-оксиэтилбензими-  
дазолия на вальцах при 135±5°C в те-  
чение 7 мин. Полученные образцы об-  
ладают  $\rho_s$  8,0·10<sup>10</sup> и 2,3·10<sup>10</sup> Ом при  
20±3°C и соответственно относитель-  
ной влажности 20±5 и 40±5% и имеют

$\sigma_T$  110 кгс/см<sup>2</sup>,  $\sigma_p$  125 кгс/см<sup>2</sup> и  
E 500%.

Пример 33. Полиэтилен низ-  
кой плотности смешивают с 1,0 мас.%  
нитрата 1-β-(перфторлаурилокси)-  
этил-2-этилбензимидазолия на валь-  
цах при 135±5°C в течение 7 мин.  
Полученные образцы обладают  $\rho_s$  6,0·  
10<sup>10</sup> и 1,5·10<sup>10</sup> Ом при 20±3°C и соот-  
ветственно относительной влажности  
20±5% и 40±5% и имеют  $\sigma_T$  115 кгс/см<sup>2</sup>  
 $\sigma_p$  127 кгс/см<sup>2</sup> и E 550%.

Пример 34. Полиэтилен низ-  
кой плотности смешивают с 4 мас.%  
перфторлаурата 1-бутилбензимидазолия